

524, 047

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. März 2004 (18.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/022790 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C14C 3/16, 3/28

(74) **Anwalt:** ISENBRUCK, Günter; Isenbruck Bösl
Hörschler Wichmann Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12,
68165 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008830

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. August 2003 (08.08.2003)

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 37 259.4 14. August 2002 (14.08.2002) DE

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** HÜFFER, Stephan [DE/DE]; Bauernwiesenstrasse 21, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHROEDER, Stefan [DE/DE]; Untergasse 48, 67271 Neuleiningen (DE). WAGNER, Einhard [DE/DE]; Allerheiligenstrasse 41, 67346 Speyer (DE). RÄDLER, Thorsten [DE/DE]; Georg-Büchner-Str.31, 67061 Ludwigshafen (DE). VILL, Karl [DE/DE]; Auf den Kempen 147, 41352 Korschenbroich (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** FORMULATION FOR USE IN CHROME OR CHROME-FREE TANNAGE

(54) **Bezeichnung:** FORMULIERUNG FÜR DEN EINSATZ IN DER CHROMFREI- ODER CHROMGERBUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a formulation for use in chrome or chrome-free tannage. Said formulation comprises a clay mineral, which after 30 minutes of intense stirring in water at 50 °C has an average particle diameter of less than 2 µm, or a bimodal size distribution consisting of a first fine-particle fraction, whose average particle diameter is less than 0.5 µm and a second coarser fraction, whose average particle diameter is less than 5 µm, said values being defined according to the ISO 13320-1 determination method by means of combined laser light diffraction and light diffusion, the proportion of the first fine-particle fraction lying between 10 and 90 wt. %. The formulation also comprises one or more substances from one or more of the following groups: organic polymers, aldehyde tanning agents, sulphone tanning agents, resin tanning agents, phenol tanning agents, stuffing agents, vegetable tanning agents, colorants and pigments.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird eine Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung vorgeschlagen, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 µm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 µm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 µm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist sowie eine oder mehrere Substanzen aus ein oder mehrerer der nachfolgend aufgeführten Gruppen: organische Polymere, Aldehydgerbstoffe, Sulfongerbstoffe, Harzgerbstoffe, Phenolgerbstoffe, Fettungsmittel, Vegetabilgerbstoffe, Farbstoffe und Pigmente.

WO 2004/022790 A1

Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung

5

Die Erfindung betrifft eine Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung, umfassend ein Tonmineral sowie eine Verwendung von Tonmineralen.

10

In der Gerberei wird leichtverderbliche tierische Hautsubstanz durch vorbereitende Behandlung mit sogenannten Gerbhilfsmitteln, chemische Umsetzung mit Gerbstoffen und zweckentsprechende Zurichtung zu widerstandsfähigem Leder verarbeitet, das weich und geschmeidig bleibt und die gewünschten Gebrauchseigenschaften aufweist (vgl. Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, 1995, Seite 1538). Hierbei wird der die Kollagenstruktur der ursprünglichen Hautsubstanz stabilisierende hohe Wassergehalt reduziert und eine irreversible Stabilisierung durch Vernetzung mittels Gerbstoffen realisiert. Man unterscheidet anorganische, mineralische und organisch-chemische Gerbstoffe. Anorganische Gerbstoffe sind hauptsächlich Chrom (III)-Salze, Polyphosphate, Aluminium-, Zirkonium- und Eisen-Salze. Organische Gerbstoffe können synthetisch oder pflanzlichen Ursprungs sein (vgl. Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, Seite 1541).

20

Anorganische Polymere waren bislang in der Gerberei in der Regel als Filler (Füllmittel) bekannt. Nach der in H. Herfeld: Bibliothek des Leders, Band 3, Umschau Verlag, Frankfurt, 2. Auflage, 1990, Seite 227 dargestellten Auffassung hätten anorganische Füllmittel keine Gerbwirkung. Dazu gehören Kaolin, feinteiliger Ton ("China Clay"), kolloidale Kieselsäure usw.. Diese Produkte lagern sich in den locker strukturierten Hautpartien und vorzugsweise in der Fleischseite ab. Die Beeinflussung des Narbenbildes ist sehr gering, die Schleifbarkeit wird oft verbessert, der Plüsch ist kürzer.

25

Nachteilig war hierbei jedoch die sehr lose Bindung bzw. die oberflächliche Einlagerung in die Hautsubstanz. Bei nachfolgenden Prozessschritten der Lederherstellung, beispielsweise dem sogenannten Millen, wurde daher ein erheblicher Anteil der eingelagerten Substanzen wieder freigesetzt und führte zum Zusetzen der Narben bzw. zu einer abrasiven Schädigung des Narbenbildes.

30

Die DE-C 969689 beschreibt die Verwendung von oberflächenaktiven siliciumhaltigen Füllkörpern, insbesondere von Siliciumdioxid und/oder Silikaten in kolloiddisperser Form, mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 1 μ , zur Egalisierung, Verkürzung und Verfeinerung

35

des Schliffs von insbesondere Velourledern. Diese siliciumhaltigen Kolloidstaube sollen an der Kollagenfaser stark absorbiert werden, wodurch die Einlagerung auch bei nachfolgenden Arbeitsgängen weitgehend erhalten bleiben soll. Kolloiddisperses Siliciumdioxid, Silikate oder Mischungen hiervon haben jedoch den Nachteil, als dynamische Systeme, einer
5 steten Veränderung zu unterliegen. Im Rahmen dieser Veränderung kommt es während der Lagerung bzw. während des Gebrauchs der Leder/Ledergüter durch Ostwaldreifung zu einem Größenwachstum der primär eingelagerten Partikel bis hin zu sandartigen Agglomeraten. Dadurch wird beispielsweise bei Schuhoberledern durch die Walkarbeit in den Gehfalten eine abrasive Schädigung des Leders verursacht. Diese sogenannte Silikatgerbung
10 gilt daher als vergleichsweise unbeständig.

Der Fachfachartikel von Y. Lakshminarayana et al. in JALCA, Vol. 97, 2002, Seiten 14 bis 21 beschreibt die Verwendung von Bentoniten zur Herstellung von Ppropfpolymeren mit Methacrylsäure für den Einsatz in der Gerberei, insbesondere in der Nachbehandlung von
15 chromgegerbtem Leder.

Demgegenüber war es Aufgabe der Erfindung, eine stabile Formulierung umfassend ein Tonmineral für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung zur Verfügung zu stellen, die verbesserte Eigenschaften des damit erhaltenen Leders sowie eine Verbesserung
20 des Verfahrens gewährleistet.

Entsprechend wurde eine Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung gefunden, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 μm oder
25 eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 μm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 μm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt,
30 aufweist sowie eine oder mehrere Substanzen aus ein oder mehrerer der nachfolgend aufgeführten Gruppen: organische Polymere, Aldehydgerbstoffe, Sulfongerbstoffe, Harzgerbstoffe, Phenolgerbstoffe, Fettungsmittel, Vegetabilgerbstoffe, Farbstoffe und Pigmente.

Es wurde überraschend gefunden, dass die Verwendung von Tonmineralen, die nach Delaminierung durch kräftiges Rühren in warmem Wasser einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 μm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 μm ist und
35

einer zweiten, größeren Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 μm , wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen zu einer wesentlichen Verbesserung der Eigenschaften des danach erhaltenen Leders führt. Für die Delaminierung zur Bestimmung des zahlenmittleren Teilchendurchmessers ist eine Behandlung mit einer ausreichenden Menge, in der Regel etwa 950 ml Wasser bezogen auf 50 g des Tonminerals bei 50°C und kräftigem Rühren, von beispielsweise 250 U/min, 30 Minuten lang erforderlich, wobei das Tonmineral im Wasser dispergiert wird. Durch diese Behandlung soll sichergestellt werden, dass das Tonmineral solange delaminiert wird, bis sich die Teilchengröße nicht mehr verändert.

Die Bestimmung der Teilchengrößen und Teilchengrößenverteilung erfolgte gemäß ISO 13320-1 durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung mit einem Analysegerät der Firma Malvern, Typ Malvern 2000.

Es wird angenommen, dass für die Wirkung der Tonminerale mit den oben definierten Teilchengrößen die Wechselwirkung derselben mit den Kollagenketten der Haut wesentlich ist. Diese Wechselwirkung ist beispielsweise über Wasserstoffbrücken zwischen Kollagen und den Oberflächen-Hydroxylgruppen der Tonminerale möglich. Es wurde überraschend gefunden, dass Tonminerale mit den definierten Teilchengrößen irreversibel in die Haut eingelagert werden.

Tonminerale sind Verwitterungsprodukte aus primären Alumosilikaten, das heißt aus Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen an Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Silicium ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, während Aluminium in oktaedrischer Koordination vorliegt. Tonminerale gehören weitaus überwiegend zu den Phyllosilikaten auch als Schichtsilikate oder Blattsilikate bezeichnet, in einigen Fällen aber auch zu den Band-Silikaten (vgl. Römpp Chemie Lexikon, 9. Auflage, 1995, Seite 4651 und 4652).

Für die erfindungsgemäßen Formulierungen ist es besonders vorteilhaft, wenn das Tonmineral ein Phyllosilikat ist. Bevorzugt kann das Phyllosilikat ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, sein.

Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen,

Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose. Durch diese Behandlung wird unter anderem die Delaminierung des Tonminerals, insbesondere Schichtsilikats, unterstützt.

5

Als organische Polymere können in den erfindungsgemäßen Formulierungen beispielsweise Polymethacrylate, Polyacrylate, Maleinsäureanhydrid-Styrol-Copolymere oder Maleinsäureanhydrid-Isobuten-Copolymere eingesetzt werden.

- 10 Bevorzugt sind Formulierungen, wobei das Tonmineral einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.

- 15 Besonders geeignet ist eine Formulierung, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als $2\text{ }\mu\text{m}$ oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser, nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung kleiner als $0,5\text{ }\mu\text{m}$ ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als $5\text{ }\mu\text{m}$ ist, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 20 Gew.-% beträgt, aufweist und der Aldehydgerbstoff Glutaraldehyd oder ein Derivat von Glutaraldehyd, insbesondere ein Acetal, ist.

- 25 Gegenstand der Erfindung ist auch eine Verwendung von Tonmineralen, die nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als $2\text{ }\mu\text{m}$ oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als $0,5\text{ }\mu\text{m}$ ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als $5\text{ }\mu\text{m}$, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen.

30

Bevorzugt ist eine Verwendung von Tonmineralen mit einem zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als $1\text{ }\mu\text{m}$.

35

Vorteilhaft ist eine Verwendung, wobei man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Pro-

pylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.

5 Das verwendete Tonmineral ist bevorzugt ein Phyllosilikat, besonders bevorzugt ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit oder Bentonit, insbesondere ein Hektorit.

Die Verwendung kann bevorzugt in der Weise erfolgen, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen für die Vorgerbung, insbesondere für die Chromfrei-Vorgerbung, einsetzt.

10

Eine weitere bevorzugte Verwendung ist dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Chrom- oder Chromfrei-Gerbstoffen für die Nachgerbung einsetzt.

15 Mit den erfindungsgemäßen Formulierungen und durch die erfindungsgemäße Verwendung werden die folgenden Vorteile erreicht:

Insbesondere wird eine signifikant verbesserte selektive Füllwirkung erreicht, das heißt lose, lockere Bereiche werden bevorzugt aufgefüllt, wodurch eine Verbesserung der Lederqualität und Flächenausbeute erreicht wird.

20

Die Narbenfestigkeit wird erheblich verbessert, das heißt die Faltenbildung beziehungsweise Splissigkeit an der Oberfläche wird erheblich gemindert oder vermieden.

25 Die Lederqualität wird auch durch die verbesserte Prägbarkeit gesteigert.

Darüber hinaus wird die Lederqualität durch Erhöhung der Reißfestigkeit verbessert.

Ein wesentliches Qualitätsmerkmal in der Vorgerbung, insbesondere bei chromfreien Ledern, ist die Falzbarkeit des Halbzeugs. Diese wird durch die Erfindung verbessert, mit der Folge einer verbesserten Oberflächenbeschaffenheit und Dickenegalität der gefalzten Haut sowie einem reduzierten Werkzeug-, insbesondere Messerverschleiß beim Falzvorgang. Erheblich ist auch der Zeitgewinn durch die verbesserte Prozessfähigkeit infolge der reduzierten Verklebung der Falzmesser.

30

Erfindungsgemäß wird die Fettverteilung von gleichermaßen nativem wie aufgebrachtem Fett verbessert, mit der Folge einer ebenmäßigeren, ruhigeren Oberfläche. Die Verbesse-

35

rung der Egalität der Fettverteilung ermöglicht darüber hinaus, in der Nachgerbung bis zu 50 % der Fettungsmittel einzusparen und somit besonders umweltverträgliche Gerbverfahren mit entsprechend geringer Abwasserbelastung zur Verfügung zu stellen.

- 5 Ein wesentlicher Verfahrensvorteil liegt in der signifikanten Verbesserung der Umweltverträglichkeit dadurch, dass die Flottenauszehrung, insbesondere bezüglich der Fettungsmittel um bis zu 50 % verbessert wird, mit entsprechend geringerer Abwasserbelastung.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

10

Beispiele B1.1 bis B1.4 und Vergleichsbeispiele V1.0 bis V1.4 Vorgerbung wet white

Die im Folgenden unter ihrem Markennamen aufgeführten Handelstypen sind Produkte der BASF AG, Ludwigshafen.

15

- Auf eine Stärke 1,6 bis 1,8 mm gespaltene, gepickelte Hautstreifen von je 250 g wurden zusammen mit je 200 g Wasser bei einem pH von 3,0 und 25°C nacheinander mit 3 % wässriger Glutardialdehydlösung (Relugan® GT 24) 60 min lang und anschließend mit 4 % des Sulfongerbstoffes Basyntan® SW behandelt. Nach einer Walkzeit von 90 min wurde mit einer Mischung von 2 Gewichtsteilen Tamol® NA und Natriumformiat auf pH 3,8 bis 4,0 abgestumpft.
- 20

- In den Vergleichsbeispielen V1 bis V1.4 und den Beispielen 1.1 bis 1.4 wurden den Flotten zusammen mit der Glutardialdehyd-Lösung jeweils 10 g der in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführten Tonminerale zugesetzt. Die mittleren Teilchengrößen der Tonminerale wurden durch Laserbeugung/Lichtstreuung an frisch bereiteten Suspensionen mit einem Feststoffgehalt von jeweils 5 % nach ISO 13320-1 bestimmt.
- 25

- Nach der Vorgerbung wurden jeweils 100 g jeder Flotte über ein 25 µm Sieb-Filter grob gefiltert. Der verbliebene Feststoffanteil wurde in einer Zentrifuge sedimentiert und nach Waschen und Trocknen gewogen.
- 30

- In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Feststoffanteile der Flotte nach dem Gerbvorgang, jeweils bezogen auf die ursprüngliche Gesamtflotte, aufgeführt. Die Falzbarkeit des vorgegerbten Leders wurde nach einer Notenskala von 1 bis 5 beurteilt. Die Schrumpftemperatur wurde nach DIN 53336 bestimmt, die in folgenden Punkten wie nachstehend aufgeführt modifiziert wurde:
- 35

- Punkt 4.1: Die Probestücke hatten die Abmessungen 3 cm · 1 cm, die Dicke wurde nicht bestimmt;
- Punkt 4.2: es wurde nur eine anstelle von 2 Proben pro Ledermuster geprüft;
- Punkt 6: entfiel;
- 5 Punkt 7: die Trocknung im Vakuum-Exsikkator entfiel und
- Punkt 8: bei Rückgang des Zeigers wurde die Schrumpfungstemperatur abgelesen.

Tabelle 1

| | Tonmineral | Mittlere Teilchengröße [μm] | Feststoffanteil Flotte [g] | Falzbarkeit [Note 1 - 5] | Schrumpftemperatur [°C] |
|-------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|-------------------------|
| V 1.0 | - | - | - | 3 | 79 |
| V 1.1 | Kaolin | 13,2 | 3,8 | 3,5 | 77 |
| V 1.2 | Kaolin | 7,6 | 2,9 | 3 | 78 |
| V 1.3 | Kaolin | 5,1 | 2,7 | 2,5 | 78 |
| V 1.4 | Kaolin | 3,2 | 1,4 | 2,5 | 79 |
| B 1.1 | Kaolin | 1,3 | 0,55 | 1,5 | 81 |
| B 1.2 | Montmorillonit | 0,6 | 0,30 | 1 | 83 |
| B 1.3 | Kaolin/ Montmorillonit | bimodal 0,6 / 3,2 | 0,7 | 1 | 82 |
| B 1.4 | Kaolin/Bentonit | 0,2 / 1,3 | 0,35 | 1 | 82 |

10

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Vergleichsversuche V1.0 bis V1.4 und der Beispiele nach der Erfindung B1.1 bis B1.4 zeigt eine deutlich Reduzierung des Feststoffanteils in der Flotte nach dem Gerbvorgang (vierte Spalte in Tabelle 1), das heißt eine deutliche Verbesserung der Flottenauszehung, sowie eine Verbesserung der Falzbarkeit (5. Spalte) und der Schrumpftemperatur (letzte Spalte).

15

Vergleichsbeispiele V2.0 V2.1 und Beispiele B2.1 und B2.2 Nachgerbung wet blue-Oberleder

20

Ein handelsübliches Zebu-Wetblue-Leder wurde auf eine Stärke von 1,8 bis 2,0 mm gefalzt und geviertelt. Anschließend wurden die Viertel in einem Fass und einer Flottenlänge von 200 %, das heißt einer Flotte von 2 kg wässriger Phase auf 1 kg Leder im Abstand von 10 min mit 2 % Natriumformiat und 0,4 % Natriumbicarbonat sowie 1 % Tamol® NA

versetzt. Nach 90 min wurde die Flotte abgelassen und die Zebu-Viertel auf vier separate Walk-Fässer verteilt.

5 Im Vergleichsbeispiel 2.0 wurde eine 1 %ige wässrige Lösung des Farbstoffs Luganil® Braun wurde bei 25°C in eines der Walk-Fässer zudosiert und anschließend das Zebu-Viertel im Fass 10 min lang gewalkt.

10 Danach wurden 3 % Polymergerbstoff Relugan® RV, 5 % Sulfongerbstoff Basyntan® DLX und 2 % Harzgerbstoff Relugan® DLF zugegeben und erneut 20 min bei 10 U/min im Fass gewalkt.

Danach wurde die Haut über 40 min mit 3 % handelsüblichem Vegetabilgerbstoff Mimosa und anschließend weitere 40 min mit 2% Vegetabilgerbstoff Mimosa behandelt.

15 Danach wurde mit Ameisensäure auf pH 3,6 bis 3,8 abgesäuert. Nach 20 min wurde die Flotte abgelassen und mit 200 % Wasser gewaschen. Zuletzt wurden in 100 % Wasser bei 50°C 5 % Lipodermlicker® CMG und 2% Lipodermlicker® PN dosiert. Nach einer Walkzeit von 45 min wurde mit 1 %iger Ameisensäure abgesäuert.

20 Das gewaschene Leder wurde getrocknet und gestollt und die Qualität bezüglich Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit und Egalität der Färbung/Fettung nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5 (unbefriedigend) beurteilt. Darüber hinaus wurden die Zugfestigkeit in Newton nach DIN 53328 und die Stichausreißkraft in Newton gemäß DIN 53331 bestimmt. Der Vergleich der Werte für den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB-Werte) bestä-
25 tigt die verbesserte Flottenauszehung mit den erfindungsgemäßen Tonmineralen.

30 Im Vergleichsbeispiel 2.1 wurde gegenüber dem Vergleichsbeispiel 2.0 zusammen mit dem Sulfongerbstoff Basyntan® DLX ein Tonmineral entsprechend Vergleichsbeispiel 1.1, das heißt Kaolin mit einer weiteren Teilchengröße von 13,2 µm, in einer Konzentration von 4 %, zudosiert.

Demgegenüber wurden in den Beispielen B2.1 und B2.2 jeweils 4 % der Tonminerale entsprechend den Beispielen B1.1 und B1.4 zudosiert.

35 Die nachstehende Tabelle 2 zeigt eine wesentliche Qualitätsverbesserung bezüglich Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit, Egalität der Färbung/Fettung sowie bezüglich Zugfestigkeit

und Stichausreißkraft der in den Beispielen B2.1 und B2.2 nach der Erfindung gegenüber den Vergleichsbeispielen V2.0 und V2.1 erhaltenen Leder.

Tabelle 2

5

| | Tonmineral | Fülle | Narbenfestigkeit | Weichheit | Zug-Festigkeit [N] | Stichausreißkraft [N] | Egalität/Färbung/Fettung | CSB [mg O ₂ /l Flotte] |
|-------|------------|-------|------------------|-----------|--------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------------------|
| V 2.0 | - | 3 | 3,5 | 3 | 428 | 302 | 3 | 16200 |
| V 2.1 | V 1.1 | 3 | 3 | 3,5 | 410 | 292 | 2,5 | 14800 |
| B 2.1 | B 1.1 | 2 | 2,5 | 2 | 452 | 319 | 1 | 10700 |
| B 2.2 | B 1.4 | 1,5 | 2 | 2,5 | 449 | 328 | 1,5 | 6900 |

Vergleichsbeispiele V3.0 bis V3.2 und Beispiele 3.1 bis 3.3 Nachgerbung wet white-Möbelleder

- 10 Die Haut eines Süddeutschen Rindes wurde in ein wet white-Halbzeug überführt, auf eine Stärke von 1,2 mm gefalzt und in Streifen zu je etwa 250 g geschnitten.

Im Vergleichsbeispiel V3.0 wurde die Haut mit 150 % Wasser über 40 min bei 35°C mit 3 % Relugan® GT 50, das heißt eine Formulierung, die im Wesentlichen eine wässrige
 15 Glutardialdehyd-Lösung umfasst, und 0,5 % Ameisensäure behandelt. Anschließend wurde über 60 min mit 4 % einer Mischung bestehend aus gleichen Teilen Tamol® NA und Natriumformiat behandelt und danach mit 4 % Relugan® SE und 5 % Basyntan® SW, das heißt einem Sulfongerbstoff, über 20 min gewalkt. Danach wurden 6 % des handelsüblichen Vegetabilgerbstoffes Tara und 2 % Harzgerbstoff Relugan® S sowie 2 % Farbstoff
 20 Luganil® Braun NGB zudosiert und die Mischung erneut gewalkt. Nach 2 h wurde mit Ameisensäure der pH auf 3,6 gestellt. Als Fettungskomponenten wurden 6 % Lipodermli-
 quor® CMG und 1 % Lipamin® OK zugesetzt. Nach einer Walkzeit von weiteren 60 min wurde erneut mit Ameisensäure auf pH 3,2 abgesäuert und vor dem Ablassen der Flotte Proben zur Bestimmung des Feststoffgehalts derselben, das heißt der Flottenauszehung,
 25 gezogen. Die Leder wurden zweimal mit je 100 % Wasser gewaschen, über Nacht feucht gelagert und nach dem Abwalken auf Spannrahmen bei 50°C getrocknet.

Die Flottenauszehung sowie die Qualität der Leder bezüglich Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit, Egalität und Prägung wurden nach einem Notensystem von 1 (sehr gut) bis 5
 30 (unbefriedigend) bewertet. Die Bewertung der Flottenauszehung erfolgte visuell nach den Kriterien Restfarbstoff (Extinktion) und Trübung (Fettungsmittel). Zur Beurteilung der

Prägung wurden die Lederstücke nach dem folgenden Prozedere behandelt: Zugerichtet und mit einer Plattenpresse bei einem Druck von 120 bar und einer Temperatur von 80 bis 100°C 5 sec lang gepresst. Die Güte der Prägung wurde nach den Kriterien Prägetiefe, Egalität und Reminiszenz nach Zugbelastung bemessen.

5

Im Vergleichsbeispiel V3.0 wurde kein Tonmineral zugesetzt, im Vergleichsbeispiel V3.1 das Tonmineral entsprechend V1.1, das heißt Kaolin mit einer mittleren Teilchengröße von 13,2 μm und im Vergleichsbeispiel V3.2 das Tonmineral entsprechend Vergleichsbeispiel V1.3, das heißt Kaolin mit einer mittleren Teilchengröße von 5,1 μm .

10

In Beispiel B3.1 wurde das Tonmineral entsprechend Beispiel B1.1 zugesetzt, das heißt ein Kaolin mit der mittleren Teilchengröße von 1,3 μm , in Beispiel 3.2 ein Tonmineral entsprechend Beispiel B1.2, das heißt Montmorillonit mit der mittleren Teilchengröße von 0,6 μm und in Beispiel B3.3 das Tonmineral entsprechend Beispiel B1.3 das heißt eine Mischung aus Kaolin und Montmorillonit mit einer bimodalen mittleren Teilchengrößenverteilung, wobei eine Fraktion eine mittlere Teilchengröße von 0,6 μm und eine zweite Fraktion eine mittlere Teilchengröße von 3,2 μm aufwies.

15

Tabelle 3

20

| | Ton-mineral | Flotten-Aus-zehrung | Fülle | Nar-ben-festig-keit | Weich-heit | Zug-Festig-keit [N] | Stich-ausreiß-kraft [N] | Egalität | Prä-gung |
|-------|-------------|---------------------|-------|---------------------|------------|---------------------|-------------------------|----------|----------|
| V 3.0 | - | 3,0 | 3 | 3,5 | 3 | 268 | 192 | 3 | 3 |
| V 3.1 | V 1.1 | 4 | 3 | 3 | 3,5 | 248 | 188 | 2,5 | 3,5 |
| V 3.2 | V 1.3 | 3,5 | 2,5 | 2,5 | 3 | 259 | 194 | 2 | 3 |
| B 3.1 | B 1.1 | 2,5 | 2 | 2,5 | 2 | 277 | 201 | 1 | 2,5 |
| B 3.2 | B 1.2 | 2 | 2 | 1,5 | 2 | 284 | 223 | 1 | 1,5 |
| B 3.3 | B 1.3 | 1,5 | 1,5 | 2 | 2,5 | 289 | 218 | 1,5 | 1,5 |

Die Gegenüberstellung der Ergebnisse der Vergleichsbeispiele V3.0 bis V3.2 und der Beispiele nach der Erfindung B3.1 bis B3.3 in der Tabelle 3 zeigt eine Verbesserung in sämtlichen Qualitätsmerkmalen, das heißt Fülle, Narbenfestigkeit, Weichheit, Zugfestigkeit, Stichausreißkraft, Egalität, Prägung sowie in der Flottenauszehrung.

25

Patentansprüche

1. Formulierung für den Einsatz in der Chromfrei- oder Chromgerbung, umfassend ein Tonmineral, das nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 μm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 μm ist und einer zweiten, gröberen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 μm ist, jeweils nach der Bestimmungsmethode gemäß ISO 13320-1, durch kombinierte Laserlichtbeugung und Lichtstreuung, wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweist sowie eine oder mehrere Substanzen aus ein oder mehreren der nachfolgend aufgeführten Gruppen: organische Polymere, Aldehydgerbstoffe, Sulfongerbstoffe, Harzgerbstoffe, Phenolgerbstoffe, Fettungsmittel, Vegetabilgerbstoffe, Farbstoffe und Pigmente.
2. Formulierung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aldehydgerbstoff Glutaraldehyd oder ein Derivat von Glutaraldehyd, insbesondere ein Acetal ist.
3. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 μm aufweist.
4. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Tonmineral vor oder während des Einsatzes desselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.
5. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral ein Phyllosilikat ist.
6. Formulierung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Phyllosilikat ein Kaolinit, Muscovit, Montmorillonit, Smektit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, ist.

7. Verwendung von Tonmineralen, die nach 30-minütigem kräftigem Rühren in Wasser bei 50°C einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 2 μm oder eine bimodale Größenverteilung mit einer ersten, feinteiligen Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 0,5 μm ist und einer zweiten, größeren Fraktion, deren zahlenmittlerer Teilchendurchmesser kleiner als 5 μm , wobei der Anteil der ersten, feinteiligen Fraktion zwischen 10 und 90 Gew.-% beträgt, aufweisen, als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen.
5
8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Tonminerale einen zahlenmittleren Teilchendurchmesser von weniger als 1 μm aufweisen.
10
9. Verwendung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale vor oder während des Einsatzes derselben als Gerbstoffe mit Substanzen versetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, mit dem Tonmineral starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, insbesondere mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, Alkoholen, Polyolen, Propylencarbonat, organischen Amiden, Urethanen, Sacchariden oder Derivaten von Sacchariden, insbesondere Nitrozellulose, Sulfitzellulose oder Ethylhexylzellulose.
15
10. Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmineral ein Phyllosilikat ist.
20
11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Phyllosilikat ein Kaolinit, Smektit, Muscovit, Montmorillonit oder Bentonit, insbesondere ein Hectorit, ist.
25
12. Verwendung von Tonmineralen nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Gerbstoffen für die Vorgerbung, insbesondere für die Chromfrei-Vorgerbung, einsetzt.
30
13. Verwendung von Tonmineralen nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Tonminerale als Gerbstoffe oder zur Herstellung von Chrom- oder Chromfrei-Gerbstoffen für die Nachgerbung einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/08830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C14C3/16 C14C3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | DATABASE WPI Section Ch, Week 200260 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 2002-558471 XP002260538 & CN 1 344 751 A (CHANGCHUN APPLIED CHEM INST CHINESE ACAD), 17 April 2002 (2002-04-17) abstract | 1 |
| A | DE 12 63 978 B (BAYER AG) 21 March 1968 (1968-03-21) page 1, column 1, line 11 -column 2, line 48 examples 1,2 ----- -/-- | 1-13 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 November 2003

Date of mailing of the international search report

21/11/2003

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08830

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | LAKSHMIARAYANA Y. ET AL.: "A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent" JOURNAL OF THE AMERICAN LEATHER CHEMISTS ASSOCIATION, vol. 97, no. 1, 2002, pages 14-22, XP009020542 cited in the application the whole document | 1-13 |
| A | DE 969 689 C (BAYER AG) 3 July 1958 (1958-07-03) cited in the application page 1, column 1, line 18 -column 2, line 47; examples 1,3,4 | 1-13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08830

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| CN 1344751 | A | 17-04-2002 | NONE | |
| DE 1263978 | B | 21-03-1968 | CA 618725 A CH 372420 A FR 1209128 A GB 832664 A IT 590719 A US 3053697 A | 15-10-1963 29-02-1960 13-04-1960 11-09-1962 |
| DE 969689 | C | 03-07-1958 | NONE | |

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08830

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C14C3/16 C14C3/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C14C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 200260 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 2002-558471 XP002260538 & CN 1 344 751 A (CHANGCHUN APPLIED CHEM INST CHINESE ACAD), 17. April 2002 (2002-04-17) Zusammenfassung</p> | 1 |
| A | <p>DE 12 63 978 B (BAYER AG) 21. März 1968 (1968-03-21) Seite 1, Spalte 1, Zeile 11 -Spalte 2, Zeile 48 Beispiele 1,2</p> | 1-13 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Neugebauer, U

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | LAKSHMIARAYANA Y. ET AL.: "A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent" JOURNAL OF THE AMERICAN LEATHER CHEMISTS ASSOCIATION, Bd. 97, Nr. 1, 2002, Seiten 14-22, XP009020542 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument | 1-13 |
| A | DE 969 689 C (BAYER AG) 3. Juli 1958 (1958-07-03) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Spalte 1, Zeile 18 -Spalte 2, Zeile 47; Beispiele 1,3,4 | 1-13 |

INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patenzzeichen

PCT/EP 03/08830

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-----------|-------------------------------|
| CN 1344751 | A | 17-04-2002 | KEINE | | |
| DE 1263978 | B | 21-03-1968 | CA | 618725 A | |
| | | | CH | 372420 A | 15-10-1963 |
| | | | FR | 1209128 A | 29-02-1960 |
| | | | GB | 832664 A | 13-04-1960 |
| | | | IT | 590719 A | |
| | | | US | 3053697 A | 11-09-1962 |
| DE 969689 | C | 03-07-1958 | KEINE | | |